UEBER DAS VERHALTEN
DES
WISMUTHES ZU CYAN UND DIE VERBINDUNGEN DIESES ELEMENTES MIT SCHWEFEL UND SELEN.

KRITISCHE BEITRAEGE
ZUR KENNTNISS DES WISMUTHS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTAET
DER KGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITAET ZU ERLANGEN
VORGELEGT VON

P. A. VAN SCHERPENBERG
AUS DRIEBERGEN (NIEDERLAND).

1886.

UEBER DAS VERHALTEN

DES

WISMUTHES ZU CYAN UND DIE VERBINDUNGEN DIESES ELEMENTES MIT SCHWEFEL UND SELEN.

KRITISCHE BEITRAEGE

ZUR KENNTNISS DES WISMUTHS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTAET

DER KGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITAET ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

P. A. VAN SCHERPENBERG

AUS DRIEBERGEN (NIEDERLAND).

Die hier vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. A. Hilger unternommen und im hiesigen Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie durchgeführt.

Es drängt mich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Hilger meinen innigen Dank auszusprechen, für die mir bei Vollendung meiner Arbeit stets so bereitwilligst ertheilte Unterstützung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0048

Ueber das Verhalten des Wismuths zu Cyan.

Zu den Elementen, welche mit dem Stickstoff eine besondere Gruppe bilden, gehört ausser dem Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, auch noch zuletzt das Wismuth.

Wenn wir die Elemente der Stickstoffgruppe nur in ihrer Verbindungsfähigkeit zu den Halogenen, zum Wasserstoff und Sauerstoff in Betracht ziehen, so sehen wir, wie sich das Wismuth durch seine Verbindungsfähigkeit mit den genannten Elementen eng an diese Gruppe anschliesst, indem es wie diese Verbindungen von der Formel BiX_3 und BiX_5 zu bilden im Stande ist.

Wir kennen Verbindungen wie Wismuthtrichlorid, Wismuthoxychlorid, ein Wismuthtrioxyd, wie ein Wismuthpentoxyd, und alle diese Verbindungen sind ähnlich zusammengesetzt und haben relativ analoge physikalische und chemische Eigenschaften, wie die entsprechenden Verbindungen der übrigen Elemente der Gruppe.

Diesem analogen Verhalten des Wismuths zu den obengenannten Elementen gemäss ist eine Verbindung des Wismuths mit Cyan wohl schwerlich anzunehmen, wie denn bei keinem Elemente der Stickstoffgruppe eine solche Verbindung bekannt geworden ist.

Wenn nun dieses Thema dennoch in den nachfolgenden Mittheilungen behandelt wird, so möge in Erwägung gezogen werden, dass das Wismuth gegenüber den übrigen Elementen der Stickstoffgruppe in vielen Beziehungen eine Ausnahmestellung einnimmt, vor allem aber doch über dieses Thema Arbeiten vorliegen, welche vollkommen wiedersprechende Angaben enthalten.

Als erste, wenn auch sehr unvollständige Arbeit in dieser Hinsicht mag die von Th. Diez, Jahresbericht für Pharmazie XXII. 80. erwähnt werden, welcher vorschlägt, das für medicinische Zwecke etwa anzuwendende Cyanwismuth nach der bekannten Methode zur Gewinnung der

Cyanmetalle darzustellen, nämlich durch Umsetzung von reinem salpetersauren Wismuth mit Cyankalium in concentrirten Lösungen.

Die Behauptung des Verfassers, dass bei dieser Umsetzung Cyanwismuth erhalten werde, die derselbe aber nicht durch Analysen befestigt, wird widerlegt durch die Arbeit von Fresenius und Haidlen[1]), nach deren Versuchen beim Zusammenbringen von salpetersaurem Wismuth und Cyankalium niemals Cyanwismuth, sondern stets nur Wismuthoxyd, respective -hydroxyd gefällt wird.

Zu einem ganz anderen wirklich überraschenden Resultat gelangt Boedeker[2]), welcher ebenfalls nur den Körper untersucht, welchen man erhält beim Zusammenbringen von Wismuthnitrat und Cyankalium in concentrirten Lösungen.

Verfasser beschreibt das Reactionsproduct als einen braunen Körper, der nach anhaltendem Kochen mit Wasser vollständig frei von Cyan sei und den er nach seiner Untersuchung als Wismuthsäure ansieht und zwar von der Formel $Bi_2O_5 + 2H_2O$.

Diese auffallende Oxydationserscheinung wird in einer Arbeit von Pattison Muir[3]) bestätigt. Dieser fügt noch hinzu, dass der betreffende Körper bei 150° seinen Wassergehalt verliere, und dann der Formel Bi_2O_7 entspreche.

In einer späteren Arbeit[4]) jedoch gibt ebenderselbe an, dass man bei sorgfältiger Arbeit einen Körper bekomme, der Cyan als integrirenden Bestandtheil enthalte. Nach seinen Angaben ist das Produkt ein rothbrauner Körper, mit brauner Farbe in Salpetersäure löslich. Die Formel soll $Bi_7CN_5O_{15}$ oder $2BiCN_5, 5Bi_2O_5$ sein. Es möge noch hinzugefügt werden, dass der Verfasser durch Kochen dieses Produktes mit concentrirter Kalilauge ein dunkelgraues krystallinisches Produkt erhalten haben will, für welches er die Formel Bi_4O_7 aufstellt.

Schliesslich möge noch eine Controverse von Hoffmann und Geuther gegen Boedecker[5]) erwähnt werden, wonach beide das Entstehen des braunen Produktes beim Zusammenbringen von Wismuthnitrat mit Cyankalium in concentrirter Lösung auf die Anwesenheit von Schwefel im Cyankalium zuschreiben zu müssen glaubten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. XLIII. 135.
[2]) Ann. Chem. Pharm. B. 47. pag. 61.
[3]) Journ. of the Chem. Society. B. 39. pag. 35.
[4]) Ph. Journ. and Transact. 3 Serie. N. 594. pag. 411.
[5]) Graham, Otto. Lehrbuch der Chemie. Die Originalabhandlung war mir leider nicht zugänglich.

In erster Linie nun wurde der nach der Angabe von Boedecker erhaltene Körper untersucht, bei dessen Darstellung sich folgendes ergab: Beim Zusammenbringen von Wismuthnitratlösung mit reinem Cyankalium erhält man niemals einen braunen Körper, sondern wie schon früher beobachtet, ist der Niederschlag weiss und besteht aus Wismuthhydroxyd, lässt man jedoch die Fällung einige Zeit mit der Fällungsflüssigkeit stehen, oder noch besser kocht man dieselbe nach der Fällung, so wird der Niederschlag dunkler und nimmt zuletzt eine rothbraune Färbung an, während zugleich die Lösung zuerst gelb, dann dunkler, zuletzt dunkelroth wird.

Die Untersuchung dieser Körper ergab sehr von einander abweichende Zahlen. Der Wismuthgehalt schwankt zwischen 80 und 83 Prozent, welche Prozentzahlen allerdings für eine höhere Wismuthsauerstoffverbindung sprechen würden; es fehlen jedoch die ersten Bedingungen, welche zur Annahme einer höheren Sauerstoffverbindung berechtigen können, da diese braunen Körper in keinem einzigen Falle mit Salzsäure Chlorgas entwickeln, noch mit Salpetersäure auch nur die geringste Sauerstoffgas-Entwickelung gaben. Dagegen wurde stets selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen noch Stickstoff quantitativ nachgewiesen.

Der ursprüngliche bei der Fällung von Wismuthnitrat und Cyankalium und nachherigem Kochen des ausgeschiedenen Wismuthhydroxyds mit der Fällungsflüssigkeit erhaltene braune Körper ergab über Schwefelsäure getrocknet in einer Probe 80,7 %, in einer zweiten 81,6 % Wismuth. Zwei Stickstoffbestimmungen, die ausgeführt wurden, ergaben erstens 2,06 % Stickstoff = 3,87 % Cyan und 2,26 % Stickstoff = 3,4 % Cyan.

Nimmt man aus diesen Resultaten die prozentische Zusammensetzung für Wismuth 80,88 — Mittel aus beiden Bestimmungen — 3,87 % Cyan und 15,25 % Sauerstoff, so ergibt sich das atomistische Verhältniss:

$$Bi = 0{,}38$$
$$Cy = 0{,}14$$
$$O = 0{,}95$$

woraus sich die Formel Cyan als Einheit genommen $Bi_5 Cy_2 O_{14}$ aufstellen lässt.

Es könnte aus diesem Resultate zunächst die Existenzfähigkeit eines Wismuthoxycyanid angenommen werden.

Eine zweite Versuchsreihe war dahin gerichtet, die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Wismuthoxyd zu studiren. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung $BiO \cdot OH$ —

nach der Angabe von Arppe durch Eingiessen von Wismuthnitratlösung in concentrirte Kalilauge dargestellt — benutzt, welche in Wasser vertheilt mit Ueberschuss von Cyanwasserstoffgas in Berührung gebracht wurde. Es wurde nämlich ein lebhafter Strom Cyanwasserstoffgas in diese Flüssigkeit eingeleitet. Nach zwölf Stunden Stehen wurde das Wismuthhydroxyd von der Flüssigkeit getrennt und solange ausgewaschen bis das Waschwasser keine Cyanreaktion mehr gab.

Das über Schwefelsäure getrocknete Produkt stellt ein feines Pulver dar von hellbrauner Farbe; es ist löslich in Salpetersäuere und Chlorwasserstoffsäure mit rothbrauner Farbe, ohne Sauerstoff und Chlorgasentwickelung. Auf Zusatz von Alkalien entsteht ein hellbrauner Niederschlag.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Bi = 81,05
N = 1,04 auf Cyan berechnet = 1,93 Cyan
Cy = 1,93
O = 17

Das atomistische Verhältniss aus diesen Prozentzahlen ergab nun folgendes:

Bi = 0,39, Cy = 0,08, O = 1,06

woraus Cyan als Einheit genommen die Formel $Bi_5 O_{13} Cy$ resultirt.

Berechnet man den Körper Cyan frei, so ergibt das Verhältniss von Wismuth zu Sauerstoff: 1 Atom Bi auf 3 Atom Sauerstoff.

Bei einem zweiten Versuch, bei welchem das Wismuthhydroxyd zwölf Stunden mit concentrirter wässeriger Blausäure-Lösung in Berührung war, wurde folgende Zusammensetzung festgestellt:

Bi = 73,8; N = 4,3 welchem entspricht
Cy = 7,9
O = 18,3
100,0.

Bei diesem Körper ist das atomistische Verhältniss folgendes:

Bi = 0,35, Cy = 0,3 O = 1,1

woraus sich ergibt Cyan als Einheit genommen:

$Bi O_3 CN$

auch hier finden wir nach Abzug des Cyan das Verhältniss von Bi zu O wie 1 zu 3.

Ein dritter Versuch in derselben Weise durchgeführt ergab ein Produkt mit folgender Zusammensetzung:

Bi = 77,8
N = 0,9, auf Cyan berechnet = 1,6 Cyan
H = 0,3
C = 2,1, auf Cyan berechnet = 4,3 Cyan
O = 18,9

Wie die vorliegenden Zahlen beweisen, wurde bei diesem Produkte neben der Stickstoffmenge auch die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs bestimmt, d. h. eine vollständige Verbrennung im Sauerstoffstrom durchgeführt.

Diese eingehende Untersuchung wurde veranlasst durch die Thatsache, dass in der mit dem Wismuthhydroxyd in Berührung gewesenen Blausäure-Lösung schon nach kurzer Zeit eine sehr bedeutende Ameisensäure-Reaktion bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung wahrgenommen wurde, und gleichzeitig in dieser Lösung Ammoniak in beträchtlicher Menge nachzuweisen war. Die aus dem gefundenen Kohlenstoff und Stickstoff berechneten von einander so sehr abweichenden Zahlen für die vorhandene Cyanmenge bewiesen, dass neben dem Cyan sicher ein Zersetzungsprodukt des Cyans, wohl Paracyan oder gar freier Kohlenstoff vorhanden sein muss; ferner darf mit Bezugnahme auf das rasche Auftreten von Ameisensäure und Ammoniak eine sehr energische Umwandlung d. h. Oxydation des Cyanmolecüls angenommen werden und zwar jenes Cyanmolecüls, welches mit dem Wismuthhydroxyd in Wechselwirkung getreten war.

Bei diesem Körper ergibt sich nach Abzug des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs das auffallende Verhältniss von Wismuth zu Sauerstoff wie eins zu drei.

Bei einem weiteren analogen Versuche, bei welchem das Wismuthhydroxyd nur eine Stunde mit Cyanwasserstoffsäurelösung in Berührung war, wurde folgendes Resultat erzielt:

Bi = 81 %
C = 1,9, welchem entspricht Cy = 4,1
H = 0,55
O = 14,35.

Das atomistische Verhältniss aus diesen Zahlen ergibt

$Bi = 0{,}4 \quad CN = 0{,}15 \quad H = 0{,}55 \quad O = 0{,}9$

woraus sich folgende Formel ergeben würde.

$$Bi_5 O_{13} H_6 CN_2.$$

Endlich wurde noch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Cyanwasserstoffsäure auf Wismuthhydroxyd versucht, wobei ein Produkt von folgender Zusammensetzung resultirte:

Bi = 84,1
C = 1,7 = Cy 2,8
H = 0,07
O = 12,43.

Zum Schlusse bestand noch ein Versuch darin, dass Wismuthoxyd (Bi_2O_3), ferner bei 110° getrocknetes Wismuthhydroxyd und frisch dargestelltes Wismuthhydroxyd mit concentrirter Cyanwasserstoffsäure in fest verschlossenen Flaschen ruhig stehen gelassen wurden.

Nach ohngefähr zwölf Stunden war nur bei dem frisch gefällten Hydroxyd eine sichtbare Veränderung eingetreten; es hatte sich ein dem Aussehen nach ähnlicher Körper wie bei den vorhergehenden Versuchen gebildet. Der Körper wurde nicht quantitativ untersucht. Qualitativ ergab sich Cyanreaktion.

Beim Erhitzen im Röhrchen verglimmt der Körper unter Bildung von Wismuthtrioxyd und Entwickelung von Ammoniakdämpfen.

Die Flaschen in welchen sich Wismuthhydroxyd bei 110° getrocknet und (Bi_2O_3) Wismuthhydroxyd mit Cyanwasserstoffsäurelösung befanden, wurden im Wasserbade auf 60—70° erhitzt, bei welcher Temperatur erst eine sichtbare Einwirkung eintrat, und zwar veränderte sich das Hydrat viel früher als das Oxyd.

Die Flaschen wurden erst nach längerem Stehen zur Untersuchung geöffnet; der Inhalt bildete eine tiefschwarze Masse, deren Färbung jedoch, wie man annehmen muss, nur von Zersetzungsprodukten der Cyanwasserstoffsäure herrührte. Trotzdem wurde die Untersuchung vorgenommen. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

Bi = 34,1
C = 37,2
H = 2,4
N = 10,4
O = 9,9
100,0

Da die Berechnung des atomistischen Verhältnisses hier wohl als zwecklos angesehen werden muss, so sei nur bemerkt, dass nach Abzug der übrigen Bestandtheile das Verhältniss vom Wismuth zu Sauerstoff sich wie 1 zu 3,6 stellt.

Die Produkte, welche auf die oben geschilderte Weise erhalten waren, wurden so lange mit Kalilauge in der Wärme behandelt, bis keine Färbung der Kalilauge, die bei der

ersten Berührung sehr stark braun gefärbt worden war, mehr beobachtet wurde.

Die so erhaltenen Massen zeigten schwarzbraune Farbe und vollkommen krystallinische Beschaffenheit.

Das mit Cyanwasserstoffsäure in Berührung gewesene Wismuthhydroxyd zeigte nach der Behandlung mit Kalilauge folgende Zusammensetzung:

Bi = 84,9
H = 0,4
O = 14,7.

Das aus diesen Zahlen berechnete atomistische Verhältniss ist Bi = 0,39, H = 0,4, O = 0,9 oder ein Atom Bi auf 2 Atom O und auf 1 Atom H.

Die vorliegenden Resultate berechtigen unbedingt zu der Annahme, dass wieder BiO . OH vorliegt.

Die Formel BiO . OH verlangt:

	Berechnet	Gefunden
Bi	86,41	84,9
O	13,18	14,7
H	0,41	0,4
	100,00	100,00.

Das Wismuthoxyd liefert bei der erwähnten Behandlung folgende Zahlen:

Bi = 89,2
H = 0,4
O = 10,4.

Das atomistische Verhältniss in diesem Falle ist:

Bi = 0,42, H = 0,4, O = 0,6

woraus sich folgende Formel ergiebt:

$Bi_2 O (OH)_2$.

Eine zweite Probe, nur kurz mit Cyanwasserstoffsäure in Berührung gewesen und mit Kalilauge behandelt, lieferte bei der Analyse noch folgende Zahlen:

Bi = 89,06
H = 0,1
O = 10,84

mit Vernachlässigung der so geringen Wasserstoffmenge berechnet sich das atomistische Verhältniss wie Bi = 0,42, O = 0,18, wonach mit Sicherheit das Vorliegen von Wismuthoxyd ($Bi_2 O_3$) angenommen werden muss.

Die Formel für das Wismuthoxyd verlangt:

Berechnet	Gefunden
89,7	89,06
10,3	10,94
100,0	100,00

Schliesslich mögen hier noch zur Vervollständigung einige Versuche erwähnt werden, welche, wie eigentlich nach vorigen Versuchen vorauszusehen, weiter kein neues Resultat zu Tage brachten.

Es wurde erstens basisch Wismuthchlorid, basisch salpetersaurer Wismuth und schliesslich basisch schwefelsaures Wismuth mit concentrirter Cyankaliumlösung in der Kälte sowie unter Kochen in Berührung gebracht; es fand jedoch gar keine Reaktion statt.

Zweitens wurde Wismuthchlorid mit Cyanäthyl im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, nach welcher Operation jedoch beide Substanzen sich als ganz unverändert erwiesen. Endlich wurde noch die Einwirkung versucht von Wismuthchlorid und Cyankalium beide in alkoholischer Lösung.

Hier sei noch bemerkt, dass entgegen dem Verhalten in wässeriger Lösung, bei Anwendung von ganz absolutem Alkohol kein Niederschlag entsteht, nur scheiden sich bei längerem Stehen kleine durchsichtige Krystalle aus, die sich mit Wasser zersetzen und der qualitativen Untersuchung nach nur Wismuthchlorid sein mögen.

Bei einer Betrachtung der hier vorliegenden Analysen-Resultate der bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Produkte, bei Berücksichtigung ferner des physikalischen und chemischen Verhältnisses speziell gegen Chlorwasserstoff und Salpetersäure, nicht minder der Thatsache, dass bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Wismuthhydrat stets nach der kürzesten Zeit Ameisensäure und Ammoniak auftritt, dürfen folgende Schlussfolgerungen statthaft sein:

1) Ein Wismuthcyanid existirt nicht und ist überhaupt nicht bildungsfähig.

2) Die Bildung einer höheren Sauerstoffverbindung des Wismuthes bei der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Wismuthoxyd findet nicht statt und ist auch nicht möglich. Vielmehr liegen als Endprodukte dieser Reaktion Gemenge von Oxydationsstufen und zwar Oxyd und Oxydulverbindungen vor, während es nicht unmöglich ist, dass als Zwischenprodukte Oxycyanidverbindungen gebildet werden, welche aber sehr rasch wieder zersetzt werden, wodurch zugleich die rasche Veränderung resp. Condensation des Cyanmolecüls herbeigeführt wird.

3) Der Versuch, eine bestimmte Formel für diese jedenfalls nicht beständigen Oxycyanide aufzustellen, scheint zwar nach den vorliegenden Analysenzahlen nicht berechtigt; doch dürfte nach den gemachten Beobachtungen die Ein-

wirkung zwischen Wismuthhydroxyd und Cyanwasserstoffsäure wohl nach folgender Formel verlaufen:

1) $BiO.OH + HCN = Bi(OH)_2CN$

2) $(Bi(OH)_2CN)_2 + (H_2O)_2 + (CNH)x =$
$= Bi_2O_2 + (HCOONH_4)_2 + (CN)x$

und zugleich:

3) $Bi(OH)_2CN_2 + 3H_2O = Bi(OH)_3 + HCOONH_4$

wobei nicht vergessen werden darf, dass, wenn man von der Bildung eines Oxycyanids absieht, dessen Existenz mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte, die Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure eine rein reducirende sein kann, nach folgender Gleichung:

$(BiO.OH)_2 + (HCN)_2 =$
$Bi_2O_2 + (H_2O)_2 + (CN)_2.$

4) Die von Pattison Muir für Oxycyanide aufgestellten Formeln (s. o.) können jedenfalls nicht als richtig angenommen werden.[1])

---

[1]) Nachdem diese Arbeit längst abgeschlossen war, erschienen zwei Abhandlungen von Geuther und von der Pfordten, die hier nicht unerwähnt bleiben dürfen. Die Erste (Ann. Chem. 223. 1884.) von Geuther behandelt ebenfalls die Frage über die Einwirkung von Cyankalium auf Wismuthlösungen und bestätigt die früher vom Verfasser (s. o.) gemachte Behauptung, nämlich dass die Schwarzfärbung der erhaltenen Niederschläge nur von der Anwesenheit von Schwefel im Cyankalium herrühre. Die vom Verfasser durch Einwirkung von schwefelhaltigem Cyankalium auf Wismuthlösungen erhaltene Verbindung Bi_2S_2 scheint mir ein Beweis für die Richtigkeit des hier durch diese Formeln dargestellten Vorganges der Reaction. Es scheint in der That die Wismuthsauerstoffverbindung Bi_2O_2 zu entstehen, die Verfasser als Bi_2S_2 isoliren konnte.

Bei meinen Versuchen wurde stets mit grösster Sorgfalt das zur Verwendung kommende Cyankalium, sowie die dunklen Niederschläge auf Schwefel geprüft und konnte derselbe niemals nachgewiesen werden. Die Färbung der Niederschläge kann also nur erklärt werden einerseits durch die Anwesenheit von Bi_2O_2, im reinen Zustande ein grauschwarzes Pulver (s. Pogg. Ann. 119. 331.), anderseits durch die von O. v. d. Pfordten (Berl. B. 18. pag. 1815.) gemachte Beobachtung, dass bei Einwirkung von concentrirten Cyankaliumlösungen mit concentrirter Säure die Lösungen sich dunkelroth färben, während ein brauner Niederschlag gefällt wird.

Ueber die Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Selen.

Nach dem Studium der Reaktionsfähigkeit des Wismuths gegen Cyan schien es vor Allem von Interesse die Verbindungen des Wismuths mit den Elementen Schwefel und Selen in Betracht zu ziehen.

Beim Studium des Verhaltens von Wismuth zu der Cyangruppe wurde mit Berücksichtigung der Eigenschaften der mit dem Wismuth eine natürliche Gruppe bildenden Elemente von vornherein an die Existenzfähigkeit einer Cyan-Wismuthverbindung gezweifelt, welcher Zweifel nach den vorliegenden Versuchen, wie schon oben ausgesprochen, berechtigt war.

An die Untersuchung des Verhaltens von Wismuth zu Schwefel herantretend war im Gegentheil anzunehmen, dass sich hier ein vollständig analoges Verhalten des Wismuths mit den anderen Elementen seiner Gruppe zeigen würde, um so mehr als im Betreff der Sauerstoffverbindungen dieses analoge Verhalten deutlich ausgeprägt ist, wenngleich das Wismuthpentoxyd nicht mehr die ausgesprochene saure Eigenschaft zeigt, wie das ihm analog zusammengesetzte Arsen- und Antimonpentoxyd. Dem scheint aber nicht so. Die Thatsache, dass mit Erhöhung des Atomgewichtes die Substanz sich gleichsam condensirt und der metallische Charakter immer mehr hervortritt, wie dies bei der Stickstoffgruppe der Fall ist, und mit welcher eine Abnahme der Affinität zu Sauerstoff zusammengeht, diese Thatsache bewirkt betreffs der Bindungsfähigkeit zu Schwefel eine noch viel raschere Abnahme, als in Bezug auf den Sauerstoff stattfindet. Wir kennen, wie gesagt, für die Elemente Arsen, Antimon, Wismuth als Grenzverbindung mit Sauerstoff das Pentoxyd. Während aber das Arsen- und Antimonpentoxyd leicht darzustellen sind und relativ beständig sind, gelingt die Darstellung des Wismuthpentoxydes viel schwieriger und ist die Bindung mit mehr Sauerstoff

als dem Trioxyd entspricht, eine sehr lockere, zumal was das fünfte Sauerstoff-Atom anbelangt.

Sehen wir uns die Schwefelverbindungen dieser drei Elemente an; das Arsenpentasulfid ist ganz beständig, das Antimonpentasulfid dagegen ist dies schon viel weniger; zwei Schwefelatome können aus demselben leicht eliminirt werden, und beim Wismuth scheint eine fünffache Schwefelverbindung gar nicht mehr zu existiren, ja schon das Wismuthtrisulfid ist nicht mehr sehr beständig und giebt bei hoher Temperatur allen Schwefel ab.

Zunächst möge hier eine kurze Uebersicht über die bis jetzt bekannt gewordenen Schwefelverbindungen folgen.

Die Existenz eines Oxysulfides ist uns bekannt in dem Mineral Karellinit, welches am Altai vorkommt. Hieran schliesst sich ein auf künstlichem Wege dargestelltes Oxysulfuret, welches Herrmann[1]) erhielt, indem er in einer Retorte Wismuthtrioxyd mit Schwefel schwach erhitzte; es resultirt hierdurch ein Körper von der Formel $Bi_4 O_3 S_4$ oder vielleicht $Bi_2 O_3 Bi_2 S_2$. Dann sei erwähnt der Versuch von Werther, eine niederigere Schwefelwismuthverbindung als Schwefeltrisulfid darzustellen. Derselbe schmilzt Wismuth mit Schwefel zusammen und will auf diesem Wege die Verbindung $Bi_2 S_2$ erhalten haben.

Schneider[2]) weist aber später nach, dass der von Werther durch den Schmelzprozess erhaltene Körper nur Wismuthglanz sei mit metallischem Wismuth verunreinigt.

Verfasser verneint damit aber nicht die Existenzfähigkeit dieser Verbindung, sondern giebt selbst die Methode an, um auf nassem Wege zu dieser Verbindung zu gelangen. Er stellt sich durch Auflösen von weinsteinsaurem Aetzkali und Zusatz von Zinnchlorid eine Lösung von Wismuthoxydul dar, aus welcher durch Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag gefällt wird, welcher sich bei der Untersuchung als $Bi_2 S_2$ darthut.

Das Wismuthtrisulfid ist uns bekannt als Mineral als Wismuthglanz und in seiner Entstehung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wismuthlösung.

Während sich die Trisulfide des Arsens und Antimons in Schwefelalkalien auflösen und mit diesen Doppelverbindungen eingehen, ist beim Wismuthtrisulfid erstere Eigenschaft nicht mehr vorhanden.

---

[1]) J. pr. Chem. 75.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 91. (1854.) p. 404.

Zur Bestätigung dieser Thatsache wurde jedoch ein Versuch von mir angestellt und zwar in der Weise, dass Wismuthtrisulfid in zugeschmolzenen Röhren sowohl mit mehrfacher Schwefelammonium-, wie mehrfach Schwefelkaliumlösung auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden, jedoch ohne Erfolg, stets war nach der Oeffnung der Röhre nur das Wismuthtrisulfid unverändert vorhanden und die Lösung des betreffenden Schwefelalkali frei von jeder Spur von Wismuth.

Dennoch sind Doppelverbindungen von Wismuthtrisulfid mit Schwefelalkalien existenzfähig.

Schneider[1]) hat zuerst solche Doppelverbindung dargestellt durch Schmelzen von Wismuth, Schwefel und kohlensaurem Kali. Er schmilzt nämlich 6 Theile Bi mit 6 Theilen trockener K_2CO_3 und 6 Theilen S, bis die Masse ruhig fliesst. Aus dieser Masse krystallisiren dann beim Erkalten kleine schwarze Krystalle von metallischem Aussehen, welche folgende Formel besitzen K_2S, Bi_2S_3.

Die durch Analyse gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit den für eine solche Formel berechneten Zahlen gut überein:

	Berechnet	Gefunden
Bi	= 60,88	60,28
S_4	= 20,58	21,09
K_2	= 12,57	12,54

Pattison Muir hat nach Angabe von Schneider die Schmelze von Wismuth, kohlensaurem Kali und Schwefel wiederholt, konnte aber niemals das von Schneider beschriebene Doppelsalz erhalten und bezweifelte somit die Existenz desselben überhaupt.

Der Widerspruch in Bezug auf diese Doppelverbindung veranlasste mich nun, den Versuch von Schneider zu wiederholen.

Es wurden daher zu diesem Zwecke genau nach der Schneiderschen Angabe 6 Theile getrocknetes kohlensaures Kalium und 6 Theile Schwefel mit einem Theil feinpulverisirtem Wismuth im Porzellantiegel bei nicht zu starkem Feuer geschmolzen, bis die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten wurde die Masse ausgelaugt und es hinterblieb ein feiner krystallinischer Rückstand. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

---

[1]) Pogg. Ann.: Bd. 136. p. 461; Bd. 138. p. 299.

	I.	II.
Bi	= 67,08;	61,1
S	= 19,4;	19,8
Ka	= 12,4;	

Man sieht, dass diese Procentzahl mit denen, welche Schneider gefunden und die ich hier nochmals wiederhole:

Bi = 66,98
S = 21,09
Ka = 12,54

ziemlich genau übereinstimmen.

Es kann demnach mit Berücksichtigung dieser übereinstimmenden Resultate die Existenzfähigkeit einer Doppelverbindung zwischen Wismuthtrisulfid und Schwefelkalium mit Bestimmtheit angenommen werden.

Versuche über die Darstellung von Wismuthpentasulfid finden wir auffallender Weise nur zwei von Pattison Muir,[1]) welche, obwohl resultatlos, doch noch kurz Erwähnung finden mögen.

Verfasser lässt nach der bekannten Methode, um das Antimonpentasulfid darzustellen, Schwefelwasserstoff einwirken auf Wismuthpentoxyd, welches in Wasser suspendirt ist. Der resultirende Körper ist eine braune Substanz in der Farbe dem Wismuthpentoxyd ähnlich, welches nur ein Procent Schwefel enthält.

Der zweite Versuch von P. Muir[2]) bestand darin, kohlensaures Kali, Schwefel und Kohlenstoff mit Wismuthtrisulfid zusammenzuschmelzen; er erhielt beim Schluss der Operation unverändertes Wismuthtrisulfid gemengt mit den anderen ursprünglich angewandten Substanzen.

Anschliessend an diese Versuche von P. Muir habe ich noch folgende Versuche angestellt:

1) Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd in Wasser suspendirt, wobei in der That, wie Muir angibt, Schwefelwasserstoff fast ganz wirkungslos auf das Wismuthpentoxyd, hatte ich die Beobachtung gemacht, dass bei Anwesenheit von Alkali das Wismuthpentoxyd sich rasch verändert und eine schwarze Farbe annimmt. Der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd, in alkalischem Wasser suspendirt, erhaltene Körper zeigt sich dem Auge als eine schwarzgraue homogene Masse; derselbe löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung mit geringer Schwefelausscheidung. Das Resultat der Analyse war folgendes:

---

[1]) Chem. Soc. J. 33 p. 199.
[2]) Ebendaselbst.

	I.	II.	III.
Bi =	81,6;	81,8;	82,03
S =	9,6;	9,4.	

Nimmt man aus diesen Zahlen den Procentgehalt von Wismuth zu 81,8 (Mittel der drei Bestimmungen) und des Schwefels 9,5 und Sauerstoff zu 8,7 (aus der Differenz berechnet) so erhält man das atomistische Verhältniss ein Atom Wismuth auf ein Schwefel, auf anderthalb Sauerstoff, welches Verhältniss verdoppelt die Formel $Bi_2O_3S_2$ giebt. Die berechnete Zusammensetzung für eine solche Verbindung ist:

Bi = 78,9
S = 12.

Dass hier demnach keine einheitlichen Substanzen vorliegen, zeigen zwei weitere Versuche, welche, in gleicher Weise ausgeführt, jedesmal verschiedene Schwefelmengen hatten. Einmal wurde ein Körper mit nur 3%, das andere Mal ein Körper mit 5% Schwefel erhalten.

2) Ein zweiter Versuch bestand in der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf bei 110° getrocknetem Wismuthpentoxyd. Das Wismuthpentoxyd wurde zu diesem Zwecke in eine Röhre gebracht und Schwefelwasserstoff darüber geleitet. Der Schwefelwasserstoff wurde zuerst gewaschen und dann zur vollkommenen Trocknung durch einen Chlorcalciumthurm geleitet. Wenn beide Reagenzien gut getrocknet waren, so tritt alsbald bei der Berührung heftige Einwirkung unter Feuererscheinung ein. Man kann diese heftige Reaktion dadurch leicht verringern, dass man den Schwefelwasserstoff Anfangs nur ganz langsam in die Röhre eintreten lässt.

Die Untersuchung des auf diese Weise erhaltenen Körpers giebt folgende Procentzahlen:

Bi = 84,06 u. 84,6
S = 6,19 u. 6,2.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist:

Bi = 84,3
S = 6,2
O = 9,5

woraus sich das atomistische Verhältniss berechnet, zwei Atome Wismuth auf drei Atome Sauerstoff, auf ein Atom Schwefel.

Die Formel für diese Verbindung wäre demnach:

Bi_2O_3S,

welche ihr Analogon hat in der Formel Bi_2O_4, in welcher ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wäre.

Die Verbindung Bi_2O_3S verlangt berechnet:

Bi = 84
S = 6,4

welche den gefundenen Zahlen:

Bi = 84,06
S = 6,2

entsprechen.

Dieses Wismuthoxysulfid ist ein grauschwarzes Pulver, welches in Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwefel-Ausscheidung löslich ist. Die Verbindung ist luftbeständig und kann bei 120° ohne Zersetzung zu erleiden getrocknet werden. Im Reagenzglase erhitzt, bildet sich unter schwefliger Säureentwickelung eine schmutzig weisse Masse, welche bei weiterem Erhitzen in Wismuthtrioxyd übergeht.

3) Bei obiger Versuchsreihe zeigte sich, dass bei Anwendung von Wasser die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd kein Resultat geben konnte; deshalb wurde nach einem indifferenteren Mittel gegriffen und statt in Wasser das Wismuthpentoxyd in wasserfreies Benzol suspendirt; in diese Flüssigkeit wurde vorher gewaschener und wieder getrockneter Schwefelwasserstoff zwei Tage lang eingeleitet. Das Wismuthpentoxyd nimmt nach einiger Zeit eine schwarzblaue Färbung an; das Produkt wurde noch eine Weile mit der gesättigten Lösung stehen gelassen, dann abfiltrirt und das Benzol mit Alkohol verdrängt. Die Analyse dieser bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Bi = 80,88; 81,2
S = 3,4; 3,3.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist Bi = 81 %, S = 3,3 % und O = 15,4 % woraus sich das atomistische Verhältniss stellt, wie 4 Atome Wismuth auf 10 Atome Sauerstoff, auf 1 Atom Schwefel oder wie ersichtlish 2 Molecüle des angewandten Wismuthpentoxyd auf 1 Atom Schwefel. Der Körper von der Zusammensetzung $Bi_4O_{10}S$ verlangt folgende Procentzahlen:

Bi = 81,4
S = 3,1

Trotz dieser sehr annähernden Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlenwerthe möchte ich doch nicht die hier vorliegende Substanz als einen einheitlichen Körper darstellen, da es kaum begreiflich wäre, wie in diese Verbindung das Schwefelatom gebunden sein kann. Dass der Schwefel jedoch in der That hier im Molecül gebunden ist und nicht als Beimengung vorliegt, ergiebt sich aus der

Thatsache, dass derselbe der Substanz weder durch Schwefelkohlenstoff noch durch Kochen mit Alkalilauge entzogen werden kann, und ferner, dass der Körper mit Chlorwasserstoffsäure übergossen starke Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Schwefelausscheidung giebt.

Ueberdies berechtigt zu der Annahme, dass hier nur eine theilweise Umwandlung des Wismuthpentoxyds durch Schwefelwasserstoff erfolgt ist, wie ich glaube noch der folgenden Versuch: Der vorhergehende Versuch wurde nämlich in der Weise modificirt, dass das das Wismuthpentoxyd suspendirt enthaltende Benzol während des Einleitens von Schwefelwasserstoff auf die Siede-Temperatur erhitzt wurde. Der Schwefelwasserstoff wurde in dieser Weise zwölf Stunden eingeleitet, und das entstandene schwarzgraue Produkt weitere zwölf Stunden mit der gesättigten Flüssigkeit stehen gelassen. (Das letztere ist übrigens unnöthig.) Die Analyse dieser Substanz nun giebt:

Bi = 83,8
S = 6,9
O = 9,3

Das atomistische Verhältniss aus diesen Zahlen ist 2 Atome Wismuth auf 3 Atome Sauerstoff, auf 1 Atom Schwefel. Ein Körper von der Zusammensetzung Bi_2O_3S wurde schon früher (siehe Versuch II) durch directe Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd erhalten und zeigt der hier erhaltene Körper mit jenem die nämlichen Reactionen.

In folgender Uebersicht gebe ich die Zahlen, wie sie durch Analyse für den in Versuch II und den hier erhaltenen Körper gefunden wurden:

	Versuch I Gefunden	Versuch II Gefunden	Bi_2O_3S Berechnet
Bi =	84,3	83,8	84
S =	6,2	6,9	6,4
O =	9,5	9,3	9,6

Der hier auf verschiedenen, wenn auch sich ähnlichen Wegen erhaltene Körper Bi_2O_3S kann demnach mit Bestimmtheit als eine Substanz von constanter Zusammensetzung betrachtet werden. Es scheint zwar im ersten Augenblick auffällig, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd ein Körper von der Formel Bi_2O_3S bildet, während man vielmehr einen Körper von der Zusammensetzung $Bi_2O_3S_2$ erwarten sollte. Es erklärt sich diese Bildung jedoch vielleicht aus der geringen Stabilität des fünften Sauerstoffatoms, welches wahr-

scheinlich bei der zur Bildung des oben beschriebenen Oxysulfids nöthigen Temperatur zuerst als freier Sauerstoff abgespalten wird, wonach dann der Schwefelwasserstoff reducirend auf das zurückgebliebene (Bi_2O_4) Wismuthtetroxyd wirkt und das vierte Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt wird.

Hierdurch würde zugleich eine Erklärung gefunden, weshalb Wismuthpentoxyd vom wässerigen Schwefelwasserstoff nicht oder nur kaum angegriffen wird.

Nach diesen Versuchen war die Bildungsfähigkeit einer höheren Wismuthschwefelverbindung als Wismuthtrisulfid kaum mehr annehmbar, dennoch schien es noch von Interesse zu untersuchen, ob nicht Doppelsulfide wie die von Schneider angegebenen, jedoch mit höherem Schwefelgehalt erhalten werden könnten. Zu diesem Zwecke wurde zuerst Wismuthpentoxyd mit concentrirter Schwefelkaliumlösung in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Bei diesem Versuche lag zugleich die Absicht vor durch directe Umsetzung, wie man aus Wismuthtrioxyd mittelst Schwefelkalium Wismuthtrisulfid gewinnt, aus Wismuthpentoxyd das Wismuthpentasulfid zu erhalten.

Das resultirende Produkt ist ein schwarzes amorphes Pulver, das durch anhaltendes Auswaschen frei von Kali erhalten werden kann, während die angewandte Schwefelkalilösung frei von Wismuth ist.

Die Analyse dieser Substanz ergab:

Bi = 82,8 und 82,5
S = 18,04 „ 18,03

Das atomistische Verhältniss aus dem Mittel dieser Zahlen ist 2 Atome Wismuth auf 3 Atome Schwefel.

Das Wismuthtrisulfid verlangt:

Bi = 81,4
S = 18,6

Bei der Einwirkung von Kaliumpolysulfid auf Wismuthpentoxyd bildet sich demnach Wismuthtrisulfid; bemerkt sei noch, dass der sich bei der Operation ausscheidende Schwefel der Substanz mit Schwefelkohlenstoff entzogen wurde.

Ganz anders ist das Resultat, wenn man Wismuthpentoxyd mit Kaliumpolysulfid, welches vorher zur Trockne eingedampft war, im Porzellantiegel mischt und zusammenschmilzt. Laugt man diese Schmelze mit Wasser aus, so hinterbleibt als Rückstand eine krystallinische Masse, deren Analyse mir folgende Zahlen gab:

Bi = 66,6 und 66,8
S = 20,94 „ 20,89
Ka = 13.

Das atomistische Verhältniss aus dem Mittel dieser Zahlen ist 1 Atom Bi auf 2 Atome S auf 1 Atom Ka.

Man sieht sofort, dass der hier erhaltene Körper in seiner Formel identisch ist mit der oben erwähnten Schneider'schen Verbindung und stimmen auch die Zahlenwerthe scharf überein:

	Doppelverbindung nach Schneider Gefunden	Doppelverbindung aus Schmelze von $Bi_2O_5 + Ka_2S$ Gefunden	$Bi_2S_3Ka_2S$ Berechnet
Bi	= 21,09	20,9	20,58
S	= 66,98	66,7	66,86
Ka	= 12,54	13	12,57

Ein zweiter Versuch in ähnlicher Weise durchgeführt gab die gleichen Zahlenwerthe.

Aus diesen beiden letzten Versuchsreihen geht hervor, dass sich beim Entstehen der Doppelverbindung $Bi_2S_3Ka_2S$ zuerst ein Trisulfid bildet, welches sich dann bei höher gesteigerter Temperatur in dem geschmolzenen Schwefelkalium löst und beim Erkalten als Doppelverbindung auskrystallisirt.

Der letzte Versuch kann als neuer Beleg für die Richtigkeit der von Schneider zuerst dargestellten Doppelverbindung angesehen werden, zugleich aber auch dafür, dass höhere Schwefelverbindungen des Wismuths als das Wismuthtrisulfid nicht bildungsfähig sind.

Die Ursache, warum der Versuch die Doppelverbindung von Wismuthtrisulfid mit Schwefelkalium direct durch Auflösung von Wismuthtrisulfid in Schwefelkalium im zugeschmolzenen Rohre das Gemenge erhitzend, darzustellen misslang, liegt wohl in dem Umstande, dass das vorhandene Wasser, welches der Bildung des Körpers hinderlich, nicht entweichen kann und ferner an der nicht hoch genug gesteigerten Temperatur. Die Röhren wurden nämlich nicht über 200° erhitzt. Die aus den hier mitgetheilten Versuchen erhaltenen Resultate berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1) Eine höhere Schwefelverbindung als das Wismuthtrisulfid ist nicht möglich.

2) Die Existenz der bisher nicht bekannten Oxysulfidverbindung von der Formel Bi_2O_3S ist mit Sicherheit anzunehmen.

3) Die von P. Muir erhobenen Bedenken gegen die Existenz von Doppelverbindungen zwischen Wismuthtrisulfid und Schwefelkalium sind entschieden zurückzuweisen.

Das Verhalten des Wismuths zu Selen.

Wie bereits im Vorigen angedeutet, war beabsichtigt, das Verhalten des Wismuths zu Selen in analoger Weise, wie dies für Schwefel der Fall, zu studiren.

Die Untersuchungen, welche in dieser Richtung gemacht wurden, können jedoch noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, und möchte ich hier nur eine kurze Uebersicht über die bis jetzt gemachten Erfahrungen geben.

Das natürlich unter dem Namen Selenwismuthglanz vorkommende Wismuthtriselenit wurde auf künstlichem Wege von Berzelius sowie von Schneider dargestellt, durch Zusammenschmelzen von Wismuth und Selen in den betreffenden atomistischen Verhältniss. Dasselbe entsteht ebenfalls nach Angabe von Schneider durch Einleitung von Selen-Wasserstoff in eine salpetersaure Wismuthlösung. Das Wismutselenit verhält sich dem Wismuthsulfid vollkommen analog.

Der in den hier folgenden Versuchen angewandte Selenwasserstoff wurde dargestellt durch Zersetzung von Seleneisen mit Chlorwasserstoffsäure, welches erstere durch Zusammenschmelzen von Selen und Eisen im atomistischen Verhältniss gewonnen wurde.

1) Selenwasserstoff gewaschen und wieder getrocknet wurde über Wismuthpentoxyd geleitet, welches zu diesem Zwecke in eine Röhre gebracht war. Die Reaktion ist, wie bei dem analogen Verfahren mit Schwefelwasserstoff eine äusserst heftige, und das Resultat, ein schwarzgraues feines Pulver.

Der erhaltene Körper scheidet beim Uebergiessen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwicklung etwas Selen aus.

Die Gasentwicklung wird veranlasst durch das Auftreten von Chlor, das deutlich nachweisbar, und von etwas Selenwasserstoffgas.

Quantitativ wurde beispielsweise in einer Portion 81,7 %,

in einer anderen 80,6 % Wismuth und geringe Mengen von Selen gefunden. Aus diesem Resultate geht hervor, dass noch unverändertes Wismuthpentoxyd oder Wismuthtetroxyd vorliegt neben Wismuthselenid.

2) Da, wie oben angegeben, das Schneider'sche Doppelsalz $Bi_2S_3Ka_2S$ als sicher bestehend anzunehmen ist, war vorauszusehen, dass Wismuth mit Selen und Kalium eine analoge Verbindung bilden würde. Der in dieser Richtung gemachte Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Wismuth, trockenes kohlensaures Kali und Selen wurden in dem Verhältniss ein Theil Bi auf neun Theile Ka_2CO_3 und neun Theile Se zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge solange ausgewaschen, bis kein Selen mehr in der alkalischen Flüssigkeit nachzuweisen war. Der nach vollkommenem Auswaschen mit Wasser erhaltene Rückstand stellt ein schwarzes metallglänzendes krystallinisches Pulver dar, welches der qualitativen Analyse nach aus den Elementen Wismuth, Selen und Kalium zusammengesetzt ist. Dasselbe ist in kalter verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslich, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen mit derselben unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas.

Die quantitative Analyse ergab die Zahl

Bi = 52,34 — 51,7
Se = 37,9.

Eine dem Wismuthsulfidschwefelkalium analog zusammengesetzte Verbindung mit Selen verlangt:

Bi = 51,9
Se = 38,5
Ka = 9,6.

Es liegt hier demnach eine Doppelverbindung vor von Wismuthtriselenit mit Selenkalium.

3) Ein Versuch Selenwasserstoff auf Wismuthpentoxyd, welcher in alkalischem Wasser suspendirt war, einwirken zu lassen, ergab als Produkt ein schwarzgrau gefärbtes feines Pulver von folgender Zusammensetzung:

Bi = 68,03
Se = 7
O = 25

4) Selen wurde mit Aetzkali geschmolzen und in die geschmolzene Masse Wismuthtrioxyd eingetragen.

Die erkaltete Schmelze zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass dieselbe beim Zerschlagen im Innern eine ziegelrothe Färbung besitzt, die schon durch die Feuchtigkeit der Luft in schwarz übergeht. Die Schmelze wurde mit

Wasser und dann mit verdünnter Kalilauge ausgelaugt. Die hierauf mit Wasser nochmals gut ausgewaschene Substanz ist ein schwarzes amorphes Pulver, von der Zusammensetzung:

Bi = 63,5
Se = 36,2

Das Wismuthtriselenit verlangt:

Bi = 63,63
Se = 36,37

Die durch diese Versuche bis jetzt gewonnenen Resultate berechtigen zu der Behauptung, dass sich das Selen dem Wismuth gegenüber dem Schwefel analog verhält, was durch weitere Versuche, die beabsichtigt sind, jedenfalls bestätigt werden wird, so dass auch wohl ein Wismuthoxyselenit Bi_2O_3Se entsprechend der Schwefelverbindung angenommen werden darf.

Bei der quantitativen Bestimmung des Wismuthes und des Schwefels in den Wismuthschwefelverbindungen wurde folgendermassen vorgegangen: Die Verbindung wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt; das Ganze fast zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das Wismuth mit kohlensaurem Ammon gefällt und als Wismuthtrioxyd bestimmt. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure nach bekannter Methode als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Bestimmung des Kaliums geschah in Form von schwefelsaurem Kali.

Zur Controlle wurde in einigen Fällen die betreffende Schwefelverbindung mit Salpeter und Soda oxydirt, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und in der wässerigen Lösung derselben die Schwefelsäure bestimmt.

Bei der Analyse der Selenverbindung nach derselben Methode, nämlich Oxydation mit rauchender Salpetersäure u. s. w. wurde die Beobachtung gemacht, dass bei Ausfällung des Wismuths mit kohlensaurem Ammon ein grosser Theil von Selen mit ausfiel und dadurch der Niederschlag stets selenhaltig war. Es wurde deshalb bei der Analyse das Schmelzen der betreffenden Selenverbindung mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und Soda in Anwendung gezogen. Der im Wasser lösliche Theil der Schmelze wurde mit Salzsäure eingedampft, zur Zerstörung der Salpeter- und salpetrigen Säure und Umwandlung der Selensäure in selenige Säure, und das Selen durch Einleitung von Schwefeligsaureanhydrid gefällt und als solches bestimmt.

Zur Darstellung der Wismuthsäure.

Zum Schluss sei mir noch gestattet, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche bei der Darstellung der in dieser Arbeit vielfach zur Anwendung gekommenen Wismuthsäure gemacht wurden, indem ich jedoch bemerke, dass ich keine Veranlassung nahm, als dem Plane meiner Arbeit zunächst ferne liegend, die hier mitgetheilten Thatsachen weiter zu verfolgen.

Diese Wismuthsäure oder vielmehr dieses Wismuthpentoxyd wurde nach folgender von P. Muir[1]) als die beste angegebenen Methode dargestellt.

Wismuthoxyd wurde in concentrirter Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,3 suspendirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und längere Zeit Chlor eingeleitet. Man erhält auf diese Weise ein braunes Pulver, welches mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme behandelt, eine schöne rothe Farbe annimmt. Diese rothe Farbe geht beim Trocknen des Körpers auf 120° in braun über; durch Behandlung mit Salpetersäure wird die ursprüngliche rothe Farbe regenerirt.

Nach P. Muir ist der rothe Körper Wismuthsäurehydrat, von der Formel $HBiO_3$, der durch Erwärmen des rothen Körpers auf 120° erhaltene braune Körper das Anhydrit dieser Säure, der Formel Bi_2O_5 entsprechend.

Zur Anwendung bei vorliegender Arbeit kam letzterer Körper, welcher wie die Analyse ergab, genau auf ein Anhydrit von der Formel Bi_2O_5 stimmte:

	Gefunden	Berechnet
Bi	= 84,2	84
O	= 15,8	16

[1]) Chem. Soc. J. 1876. I. pag. 144.

Ein so dargestelltes Wismuthpentoxyd enthält nur Spuren von Alkali.

Bei der Darstellung der Wismuthsäure ist es von grosser Wichtigkeit die concentrirte Kalilauge im grossen Ueberschuss anzuwenden. Im entgegengesetzten Falle erhält man statt der erwarteten rothgefärbten Wismuthsäure Körper, welche tief braun bis schwarz gefärbt sind.

Diese Beobachtung ist schon früher gemacht. So erwähnt Schrader[1]) ein solch schwarzes Produkt, von dem er aber nur angibt, dass dasselbe mit verdünnter Salpetersäure einen braunen Körper liefere, den concentrirte Salpetersäure aber fast vollständig löse, mit Hinterlassung eines olivengrünen Rückstandes. Eine weitere Untersuchung über diese Körper ist von Schrader nicht gemacht worden.

Auffallend ist die gemachte Beobachtung, die ich sonst in der Literatur nicht gefunden habe, dass dieser schwarze Körper, wenn einmal gebildet, beim weiteren Einleiten von Chlor einen continuirlichen starken Strom von Sauerstoff entwickelt, ohne sich weiter zu verändern.

Die Analyse dieser schwarzen Substanz ergab:

Bi = 82,8, 82,5
O = 15
Ka = 3,1.

Berechnet man diesen Körper kalifrei, so ergibt sich:

Bi = 84,5
O = 15,46.

Lässt man diesen Körper über Schwefelsäure längere Zeit stehen, oder trocknet ihn im Luftbade auf 105°, so wird er grün, wobei er 1,5 % seines ursprünglichen Gewichtes verliert.

Der durch Trocknen auf 105° erhaltene grüne Körper hat folgende Prozentzahlen:

Bi = 83,0 83,4
Ka = 3,1.

Der über Schwefelsäure getrocknete Körper gab die gleichen Zahlen.

Wie schon oben angedeutet, geben diese schwarzen Körper beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oder viel verdünnter Salpetersäure einen grünen Rückstand, dessen Untersuchung nicht möglich war. Man erhielt nur als Rückstand $^3/_{10}$ % der angewandten Menge. Der durch

[1]) Schrader, über die höheren Oxydationsstufen des Wismuths. Göttingen 1861.

Kochen mit verdünnter Salpetersäure aus dem ursprünglichen schwarzen Körper erhaltene rothbraune Körper gibt folgende Zahlen.

Bi = 80%
Ka = 3%

Dieser rothbraune Rückstand beträgt 9 % des ursprünglichen Körpers. Auffallend ist, dass trotz des längeren Kochens mit Salpetersäure das Alkali nicht ganz eliminirt wurde. Auf 120° erhitzt, zersetzt sich dieser braune Körper schon theilweise.

Druck von Fr. Aug. Eupel's Hofbuchdruckerei.

Druck von Fr. Aug. Eupel in Sondershausen.